

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-221437

⑬ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)11月6日
C 08 J 7/04		7446-4F	
B 29 C 39/10		7722-4F	
C 09 D 3/727		6516-4J	
// C 08 F 299/02		8118-4J	
299/06		8118-4J	
B 29 K 105:06		4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 7 頁)	

⑮ 発明の名称 一液性型内被覆用組成物

⑯ 特 願 昭59-77818

⑯ 出 願 昭59(1984)4月17日

⑰ 発明者 西野 達一 茨木市下穂積3丁目13番67号

⑰ 発明者 宮下 弘 吹田市山田西2-8番 A8-712号

⑰ 発明者 福井 忠夫 吹田市津雲台5丁目18番 D75-301号

⑯ 出願人 武田薬品工業株式会社 大阪市東区道修町2丁目27番地

⑯ 代理人 弁理士 天井 作次

明細書

1. 発明の名称

一液性型内被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

a) 少なくとも2個のアクリロイルオキシまたはメタクリロイルオキシ基と少なくとも1個の1-オキサー-8, 5-ジアジン-2, 4, 6-トリオニン環とを有するウレタン化合物、b) エポキシ化合物と不飽和カルボン酸とを反応させることにより得られる二重結合を有するエステル樹脂およびc) ビニル単量体を含有することを特徴とする一液性型内被覆用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は樹脂成形品、特に繊維強化熱硬化性樹脂の成形品を金型内で被覆するための一液性型内被覆用組成物に関する。繊維強化熱硬化性樹脂成形品(FRP)は、その有する剛性、強度、耐薬品性、耐水性、成形性などから近年鉄板の代替材料として注目され全ゆる分野で使用されている。たとえばガラス繊維強化熱硬化性ポリエステル樹

脂コンパウンド(SMC, BMCなど)からの成形品は自動車、電気器具等の外板用として使用されている。このような目的に使用される成形品は一般に塗装して使用する場合が多いが、加熱圧縮による成形品は、本来的に、たとえば巣穴、ピンホール、微小クラック、ヒケ、波打ちなど、その表面の平滑さを阻害する欠陥を有しているため、このような欠陥を有する成形品の表面を塗装しても塗膜にフクレが生ずるなど外観が損われることが多く、また塗料の密着性も充分でない。

これらの欠点を解消するために、各種被覆用組成物が提案され、特に型内被覆方法が開発(たとえば特開昭50-511170号公報参照)されるに至って、この被覆方法に適した種々の型内被覆用組成物が提唱されている(たとえば特開昭54-36369、特開昭54-189962、特開昭57-14627、特開昭57-123229号公報)。しかしながら、これらの被覆用組成物、特に作業性の良い一液性の組成物は、成形品表面に対して必ずしも十分な密着性を有していない。

そこで密着性にすぐれ、かつ作業性の良い一液性型内被覆用組成物について検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は a) 少なくとも 2 個のアクリロイルオキシまたはメタクリロイルオキシ基と少なくとも 1 個の 1-オキサー 8, 5-ジアジン-2, 4, 6-トリオン環とを有するウレタン化合物、b) エポキシ化合物と不飽和カルボン酸とを反応させることにより得られる二重結合を有するエステル樹脂および c) ビニル単量体を含有することを特徴とする一液性型内被覆用組成物である。

本発明で用いられる成分 a) は、1 分子内に 1-オキサー 8, 5-ジアジン-2, 4, 6-トリオン環(以下、単にトリオン環と略す)を少なくとも 1 個有するポリイソシアネート化合物(I)と活性水素化合物(II)とをイソシアネート基／水酸基の比を 1.8 から 4.0、好ましくは 1.5 から 2.0 の範囲で反応させ、分子内にトリオン環を有するイソシアネート末端のウレタンプレポリマーをまず合成し、続いてこのプレポリマーと分子内に水酸基

とアクリロイルオキシまたはメタクリロイルオキシ基とを有する化合物(IV)とをイソシアネート基／水酸基の比を 1.0 から 0.5、好ましくは 0.95 から 0.8 の範囲で反応させることにより製造することができる。

上記反応は、いずれもウレタン化の反応であり、窒素気流下 70 ~ 110 °C で、通常用いられているウレタン化触媒、たとえばジブチル錫ジラウレートなどの有機金属化合物の存在下で行われる。

トリオン環を少なくとも 1 個有するポリイソシアネート化合物(I)は脂肪族、脂環族あるいは芳香脂肪族のポリイソシアネートと二酸化炭素とを反応させることにより製造することができる。このような脂肪族、脂環族、芳香脂肪族のポリイソシアネートとしては、たとえばテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ε, ε-ジイソシアナトジプロピルエーテル、2, 6-ジイソシアナトカプロン酸エステル、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ビス(イソシ

アナトエチル)シクロヘキサン、1-イソシアナート-8-イソシアナトメチル-8, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、キシリレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)ベンゼンなどのジーアリーヒトリイソシアネートまたは、これらの 2 量体、3 量体を挙げができる。これらポリイソシアネートは単独でも、またそれら相互の混合物として用いてもよい。またモノイソシアネート、たとえばメチルイソシアネート、エチルイソシアネート、ε-ブチルイソシアネート、ε-クロロヘキシルイソシアネート、シクロヘキシルメチルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェニルエチルイソシアネートなどを適宜混合させてもよい。さらに、ポリイソシアネートとしては、あらかじめポリイソシアネートとポリオール化合物(たとえば、エチレングリコール、ブロピレングリコール、1, 4-ブタジオール、ネオペンタルグリコール、ヘキシレングリコール、ジ

エチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオールなど)あるいはポリアミン化合物(たとえばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリアミドポリアミンなど)とを NCO 基が過剰となるように反応させて得られる末端 NCO 基を有する付加体も使用することができる。ポリイソシアネートと二酸化炭素の反応は、ポリイソシアネートに触媒の存在下炭酸ガスを吹込むことによっておこなわれ、触媒としては第 8 級ホスファイン類、ヒ素化合物、ヒドロキノン類を使用することができ、特に第 8 級ホスファイン類が有効である。通常反応温度は、ほぼ -10 °C ~ 100 °C、反応時間は 1 ~ 20 時間程度である。反応を停止させ、また生成物を安定に保存するために、通常各種の化合物が添加される。かかる反応停止、安定剤としてアルキル化剤、アシル化剤、酸、ニ

ステル誘導体、フェノール類、過酸化物、イオウ、ポリスルファイト、金属スルファイト、ハロゲンなどを用いることができる。

このような反応により得られた生成物には、トリオン環を有するポリイソシアネート化合物のほかに未反応のイソシアネートモノマー、低官能性物質などを含有しているため、これらを蒸留、抽出、晶析など適当な方法で除去することによりトリオン環を有するポリイソシアネート化合物(I)を得ることができる。

このような化合物(I)として、具体的には、たとえば1個のトリオン環を有するジイソシアネート化合物、2個のトリオン環を有するジイソシアネート化合物、3個のトリオン環を有するジイソシアネート化合物などを挙げることができるが、通常反応によりこれらの混合物が生成するため、これらの混合物を用いてもよい。

活性水素化合物(II)としては、水酸基を少なくとも2個含み、分子量が200～10,000、好ましくは400～6,000のポリオールを挙げること

ができる。このようなポリオールとしては、たとえばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリヒドロキシアルカン(たとえばポリブタジエンポリオールなど)、油変性ポリオール、ひまし油などがあり、これらポリオールは、ポリウレタンの分野で通常用いらされている公知の原料である。

分子内に水酸基とアクリロイルオキシまたはメタクロイルオキシ基とを有する化合物(III)としては、たとえばアクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ヒドロキシヘキシル、アクリル酸ヒドロキシヘプチル、アクリル酸ヒドロキシベンチル、アクリル酸ヒドロキシオクチルなどのようなアクリル酸ヒドロキシアルキル、たとえばメタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシヘプチル、メタクリル酸ヒドロキシベ

ンチル、メタクリル酸ヒドロキシオクチルなどのようなメタクリル酸ヒドロキシアルキル、たとえばトリメチロールメタンモノアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレートなどのような多価アルコールとアクリル酸とのモノエステル、たとえばトリメチロールメタンモノメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレートのなどのような多価アルコールとメタクリル酸とのモノエステル、たとえばトリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレートなどのようなポリオールとアクリル酸とのモノエステル、たとえばトリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレートなどのようなポリオールとメタクリル酸とのモノエステルを挙げることができる。

本発明で用いられるエステル樹脂(b)の原料となるエポキシ化合物としては、エポキシド基当り、約150～2,000の分子量を持つ、多価アルコールあるいは多価フェノールのグリシジルエーテ

ル類を挙げることができる。具体的には、たとえばビスフェノールAとエピクロルヒドリンあるいはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるジグリシジルエーテル(エピコート828, 1001, 1004など；シェル社製)、たとえばグリセリンのようなポリオールとエピクロルヒドリンあるいはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジルエーテル、ノボラック樹脂とエピクロルヒドリンあるいはメチルエピクロルヒドリンとの反応により得られるポリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。また、エポキシ化合物としてモノエポキシド化合物を用いてもよい。もう一つの原料である不飽和カルボン酸としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸のようなエチレン性二重結合を有する有機モノカルボン酸、たとえばマレイン酸、フマル酸などのような α 、 β 二重結合を有する有機ジカルボン酸を挙げることができる。

エポキシ化合物と不飽和カルボン酸との反応はエポキシ基1当量当り、0.5～1.5のカルボニシ

ル基になるような割合で行なえばよく、たとえばジメチルアニリンのような公知のエステル化触媒の存在下、約100～150°Cの温度で8～10時間反応させる。この反応生成物から未反応原料を除去してもよいが、通常反応生成物をそのまま本発明のエステル樹脂b)として使用することができ、このようなエステル樹脂は通常1～20の酸価を有する。

本発明で用いられるビニル単量体としては、たとえばステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリロニトリル、メタクロリロニトリルなど、成分a)あるいはc)と共に重合反応を起す性質を有し、また成分a)、b)の粘性を下げる性質を有するものを挙げることができる。

本発明の被覆用組成物は、以上説明の成分a)、b)およびc)を必須成分として含有するものであるが、成分a)は被膜の柔軟性、強靭性、密着性などの性質に、成分b)は同じく被膜の剛性、

耐薬品性、密着性などの性質に関与し、また成分b)は本組成物の粘性、硬化特性に関与しているものと考えられる。従って本発明の組成物としては、通常成分a)100重量部に対して、成分b)を50～500(好ましくは70～800)部また成分c)を50～500(好ましくは70～800)部配合したものが使用できる。本発明の組成物は、これら8成分のはかに実際の使用においては、触媒、離型剤、充填剤などが使用され、また必要に応じて顔料、染料、レベリング剤、消泡剤、可塑剤などを適宜使用することもできる。触媒としては、たとえば過酸化ベンゾイル、シクロヘキサン過酸化物、ジ第三ブチル過酸化物、過酸化ジクミル、過安息香酸第三ブチルあるいは1,1-ビス(1-ブチルペルオキシ)-8,8,5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物を挙げることができ、また離型剤としては、たとえばZelec [®] UN(デュポン社製)、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどを、充填剤としては、炭酸カルシウム、カーボンブラック

ク、水酸化アルミニウムなどを挙げることができる。

本発明の被覆用組成物を型内被覆方法に適用して樹脂成形品を被覆するには、従来用いられている方法を、そのまま用いることができる。すなわち、SMC、BMCなどと呼ばれている繊維強化熱硬化性樹脂コンパウンドを慣用の方法を用いて加熱圧縮成形し、そのあと金型を僅かに分離して本発明の組成物を射出し、再び金型を閉じて組成物を成形品表面に流動、硬化させる。この被膜形成のための硬化温度はほぼ90～160°C、硬化時間はほぼ0.5分～10分である。本発明の組成物の使用量は、通常硬化被覆の厚みが約20μ～500μになるような量で用いればよい。

このようにして本発明の組成物を用いて被覆された成形品は、組成物の流動性が極めてすぐれているために被覆されない部分が発生するようなくなく、また巣穴、ピンホールなどの欠陥が修正されて平滑な表面を有する。本発明の組成物は、樹脂成形品、特にガラス繊維強化不飽和ポリエス

ル樹脂コンパウンドから導びかれた成形品に対し、極めてすぐれた密着性を示し、剥離が全く生じない。また、本発明の組成物を用いて被覆した被膜の上に、各種塗料を塗装する場合、これら塗料の密着性が極めてすぐれている。

以下、参考例および実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

参考例1

1,8-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサンと炭酸ガスとの反応で得られた一分子当たり1個のトリオン環と2個のイソシアナート基を有するジイソシアネート(NCO含量=19.8%)1500gと平均分子量が1,000で、両末端に水酸基を有するポリブロピレングリコール3440gを80°Cで4時間反応させ、末端イソシアネート基とトリオン環とを有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーはイソシアナート含量が5.77%で、25°Cにおける粘度が41.000cpsであった。このプレポリマー200gとヒドロキシエチルアクリレート26.0gとジブチル

錫ジラウレート 0.01 g の存在下 80°C で 5 時間反応させてイソシアネートに基く IR 吸収のない末端に重合可能な二重結合を有する粘稠液体を得た。

参考例 2

参考例 1 で記した分子量当り 1 個のトリオニ環と 2 個のイソシアナート基を有するジイソシアネート (NCO 含量 = 19.8%) 750 g と平均分子量が 2,000 で両末端に水酸基を有するエチレンプロピレンジアジペート (エチレン/プロピレン = 7/3) 8400 g とを 80°C で 4 時間反応させ、末端にイソシアネート基とトリオニ環とを有するウレタンプレポリマーを得た。該プレポリマーのイソシアネート含量は 8.85% であった。該プレポリマー 200 g とヒドロキシエチルメタクリレート 15.8 g とをジブチル錫ジラウレート 0.005 g の存在下 80°C で 5 時間反応させて、IR スペクトルでイソシアネートに基く吸収のない末端に重合可能な二重結合を有する粘稠液体を得た。

(SMC) を作った。

プロピレンジコールとマレイン酸から得られた不飽和ポリエステル樹脂	6.0 部
ポリスチレン (分子量 150,000) の 80% スチレン溶液	4.0
パラベンゾキノン	0.001
炭酸カルシウム	1.50
ステアリン酸亜鉛	5.0
酸化マグネシウム	1.1
T B P B (ターシャリーブチルベンゾエート)	1.2
ガラス (日本硝子繊維社製 SM-14)	2.5%

参考例 6

次の処方でシートモールディングコンパウンド (SMC) を作った。

参考例 5 の不飽和ポリエステル樹脂	5.5 部
スチレンブタジエンスチレンブロッ	
クコポリマーの 80% スチレン溶液	4.5
炭酸カルシウム	2.00

参考例 3

1, 8-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン 120 g と平均分子量が 1,000 で両末端に水酸基を有するプロピレンジコール 620 g とを 80°C で 4 時間反応させて、粘度が 18,000 cps (25°C)、イソシアネート含量が 7.0% のウレタンプレポリマーとし、更に該プレポリマーとヒドロキシエチルアクリレート 117 g とをジブチル錫ジラウレート 0.04 g の存在下 80°C で 8 時間反応させて粘稠液体を得た。

参考例 4

ジグリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂 (R シエル社エピコート 828) 800 g とメタクリル酸 147 g、トリエチルアミン 0.70 g、ハイドロキノン 0.002 g を 120°C で反応させて酸価が 8.5 のエスチル樹脂を得た。

続いて、ステレンモノマー 192 g を加えて溶解させ、粘度が 465 cps の溶液とした。

参考例 5

次の処方でシートモールディングコンパウンド

ステアリン酸亜鉛	7.0
酸化マグネシウム	1.0
T B P B	1.0
ガラス (SM-14)	27%

参考例 7

ジグリシジルタイプのエポキシ樹脂 (シエル社エピコート 828) 870 g、マレイン酸 80 g、トリエチルアミン 0.50 g、パラベンゾキノン 0.003 g を 120°C で反応し、酸価が 3.2 のエポキシ变成マレイン酸を得た。続いてステレンモノマー 200 g を加えて溶解し、粘度が 465 cps の溶液とした。

実施例 1 ~ 7

次表に示す種々の処方にて型内被覆組成物を調製し、シートモールディングコンパウンドを圧縮成形後、直ちに組成物を用いて型内被覆した。型内成形、被覆条件は次のとおりであった。

SMC の成型品	300×300×3 (mm)
SMC の硬化温度、時間	145°C、90 秒
" 硬化圧力	100 kg/cm ²

型内被覆材注入量 129
 " 硬化温度、時間 145°C 60秒
 " 圧力 45kg/cm²

金型内被覆成形品について被膜と成形品表面との密着性を常態及び40°C 10日間の温水浸漬後、基盤目試験で調べた。その結果を次表に示す。

以下余白)

表1

組成物の成分	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5
a) 参考例1 28部	参考例1 28	参考例2 28	参考例3 28	参考例1 17.5	参考例1 17.5	参考例1 17.5
b) 参考例4 6.0	参考例4 6.0	参考例4 6.0	参考例4 6.0	参考例4 6.0	参考例4 6.0	参考例4 6.0
c) スチレンモルダー	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
炭酸カルシウム	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
T B P B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
離型剤(Zelite® UN)	0.8	0.8	0.2	0.2	0.2	0.3
貯蔵安定性(25°C 1ヶ月)	○	○	○	○	○	○
S M Cの種類	参考例5	参考例5	参考例5	参考例5	参考例5	参考例5
型内被覆塗膜の密着性 常態	100	100	100	100	100	100
耐水	100	100	100	100	100	100

T B P B : テーブルバーンジエート

組成物の成分	実施例6	実施例7
a)	参考例2 17.5	参考例1 28
b)	参考例4 7.5	参考例7 6.0
c) スチレンモルダー	7.5	8.0
炭酸カルシウム	120	80
T B P B	1.5	1.5
離型剤(Zelite® UN)	0.8	0.2
貯蔵安定性(25°C 1ヶ月)	○	○
S M Cの種類	参考例5	参考例5
型内被覆塗膜の密着性 常態	100	100
耐水	100	100

表のように本発明の組成物から導びかれた被膜はS M C成形品に対して優秀な接着力を示す。

代理人 弁理士 天井作次



手続補正書 (方式)

昭和59年8月16日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第77818号

2. 発明の名称

一液性型内被覆用組成物

3. 振正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区道修町2丁目27番地

名称 (293) 武田薬品工業株式会社

代表者 倉林 育四郎

4. 代理人

住所 大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号

武田薬品工業株式会社大阪工場内

氏名 弁理士 (6022) 天井作次

東京連絡先(郵便番号)電話 278-2218.2219



5. 指正命令の日付 昭和59年7月31日(発送日)
 6. 指正の対象
 明細書の発明の詳細な説明の欄
 7. 指正の内容
 明細書第20頁表1を別紙の通り訂正する。
 8. 添付書類の目録
 (1) 別紙

1 頁

以上

表1 別紙

組成物の成分	実施例1		実施例2		実施例3		比較例1		実施例4		実施例5	
	参考例1	参考例2	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例1	参考例2
a)			2.8部	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	17.5	17.5	17.5	17.5
b)			6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	7.5	7.5	7.5	7.5
c) スチレンモノマー	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	7.5	7.5	7.5	7.5
炭酸カルシウム	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	12.0	12.0	12.0	12.0
T B P B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
触媒剤(Zeolite UN)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4
貯藏安定性(25°C) 1ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
S M Cの種類			参考例5	参考例6								
型内脱離速度の密着性												
常温	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
耐水	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

T B P B : t - プチルバーベンゾエート